

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of
GERLACH et al.

)
) Art Unit:

Serial No. Unassigned

)
) Examiner:

Filed: Unassigned

)

For: CATALYTIC HYDROGENATION OF AN ALIPHATICALLY UNSATURATED
GROUP IN AN ORGANIC COMPOUND

CLAIM TO PRIORITY

Hon. Commissioner for Patents
and Trademarks
Arlington, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in Germany under the International (Paris) Convention for the Protection of Industrial Property (Stockholm Act July 14, 1967) is hereby requested and the right of priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed.

Germany: 102 61 194.7

Filed : December 20, 2002

A certified copy of the priority document is attached.

Respectfully submitted,

KEIL & WEINKAUF



Herbert B. Keil
Reg. No. 18,967

1350 Connecticut Avenue, N.W.
Washington, D.C. 20036
(202) 659-0100

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung



Aktenzeichen: 102 61 194.7

Anmeldetag: 20. Dezember 2002

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Verfahren zur katalytischen Hydrierung
einer aliphatisch ungesättigten Gruppe
in einer organischen Verbindung

IPC: C 07 B, C 07 C



Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der
ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 2. Oktober 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Ebert

Patentansprüche

1. Verfahren zur katalytischen Hydrierung einer aliphatisch ungesättigten Gruppe in einer organischen Verbindung, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Katalysator einsetzt, bei dessen Herstellung eine Fällung von katalytisch aktiven Komponenten auf monoklines, tetragonales oder kubisches Zirkoniumdioxid erfolgte.
5
2. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den aufgefällten katalytisch aktiven Komponenten um Metallsalze handelt, wobei das Metall aus den Nebengruppen VIII und IB des Periodensystems ausgewählt ist.
10
3. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Metallsalzen um in Wasser schwer- oder unlösliche, basische Salze handelt.
4. Verfahren nach einem der beiden vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Salzen um Oxide, Oxidhydrate, Hydroxide, Carbonate und/oder Hydrogencarbonate handelt.
15
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall aus der Gruppe Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Pt und Cu ausgewählt ist.
20
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall aus der Gruppe Cu, Ni und Co ausgewählt ist.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse des Katalysators vor der Behandlung mit Wasserstoff 20 bis 85 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Zirkoniums, berechnet als ZrO_2 , 1 bis 30 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers, berechnet als CuO , und 14 bis 70 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Nickels, berechnet als NiO , enthält.
25
30
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse des Katalysators vor der Behandlung mit Wasserstoff 20 bis 65 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Zirkoniums, berechnet als ZrO_2 , 1 bis 30 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers, berechnet als CuO , 15 bis 50 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Nickels, berechnet als NiO , und 15 bis 50 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kobalts, berechnet als CoO , enthält.
35

2

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Mol-
verhältnis von Nickel zu Kupfer größer 1 ist.
- 5 10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass
das monokline, tetragonale oder kubische Zirkoniumdioxid ein oder mehrere Metalloxide
der Nebengruppe IIIB oder der Hauptgruppe IIA des Periodensystems enthält.
- 10 11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass
man die Hydrierung bei Temperaturen von 20 bis 300 °C durchführt.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass
man die Hydrierung in der Gas-/Flüssigphase bei Absolutdrücken von 1 bis 320 bar oder
in der Gasphase bei Drücken von 1 bis 100 bar durchführt.
- 15 13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei es sich bei der ungesättig-
ten Gruppe um eine aliphatische CC-Doppel- oder CN-Doppelbindung handelt.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei es sich bei der ungesättigten Grup-
pe um eine aliphatische CC-Dreifach- oder CN-Dreifachbindung handelt.
- 20 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei es sich bei der aliphatisch ungesät-
tigten Gruppe um eine Aldehyd- oder Ketogruppe handelt.
- 25 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Herstellung eines sekundären Amins,
wobei es sich bei der aliphatisch ungesättigten Gruppe um eine Nitrilgruppe handelt und
eine Umsetzung mit einem primären Amin erfolgt.
- 30 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Herstellung eines tertiären Amins, wo-
bei es sich bei der aliphatisch ungesättigten Gruppe um eine Nitrilgruppe handelt und eine
Umsetzung mit einem sekundären Amin erfolgt.
18. Verwendung eines Katalysators gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Hydrierung
einer aliphatisch ungesättigten Gruppe in einer organischen Verbindung.
- 35 19. Verwendung gemäß Anspruch 16 zur Hydrierung einer aliphatischen CC-Doppel- oder
CN-Doppelbindung, aliphatischen CC-Dreifach- oder CN-Dreifachbindung, oder Aldehyd-
oder Ketogruppe.

Verfahren zur katalytischen Hydrierung einer aliphatisch ungesättigten Gruppe in einer organischen Verbindung

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur katalytischen Hydrierung einer aliphatisch ungesättigten Gruppe in einer organischen Verbindung.

10

EP-A1-394 841 und EP-A1-394 842 (beide BASF AG) beschreiben die Verwendung von Zirkoniumdioxid, Kupfer und Nickel enthaltenden Katalysatoren in Verfahren zur Hydrierung von aliphatischen CC-Doppel- und CC-Dreifachbindungen.

15

EP-A1-742 045 (BASF AG) betrifft bestimmte Kobaltkatalysatoren und ihre Verwendung in Verfahren zur Hydrierung von organischen Nitrilen und Iminen.

20

Die Zirkoniumoxid-haltigen Katalysatoren des Stands der Technik sind bevorzugt durch gemeinsame Fällung von wasserlöslichen Verbindungen entsprechender Metalle einschließlich des Zirkoniums mittels Mineralbasen und anschließende Trocknung und Temperung erhältlich (Mischfällung; vgl. z.B. EP-A1-394 842, Spalte 2, Zeilen 34 bis 51).

25

Man kann aber auch in der o.g. Mischfällung einen Teil des wasserlöslichen Zirkoniumsalzes durch festes Zirkoniumdioxid ersetzen (vgl. z.B. EP-A1-394 842, Spalte 2, Zeile 52, bis Spalte 3, Zeile 3).

30

Eine parallele deutsche Patentanmeldung (BASF AG) mit gleichem Anmeldetag beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines Amins durch Umsetzung eines primären oder sekundären Alkohols, Aldehyds oder Ketons mit Wasserstoff und einer Stickstoffverbindung, ausgewählt aus der Gruppe Ammoniak, primäre und sekundäre Amine, in Gegenwart eines Katalysators, wobei man einen Katalysator einsetzt, bei dessen Herstellung eine Fällung von katalytisch aktiven Komponenten auf monoklines, tetragonales oder kubisches Zirkoniumdioxid erfolgte.

35

Eine parallele deutsche Patentanmeldung (BASF AG) mit gleichem Anmeldetag betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines symmetrischen sekundären Amins durch Umsetzung eines primären Amins in Gegenwart von Wasserstoff und eines Katalysators, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Katalysator einsetzt, bei dessen Herstellung eine Fällung von katalytisch aktiven Komponenten auf monoklines, tetragonales oder kubisches Zirkoniumdioxid erfolgte.

40

Nachteilig an den Zirkoniumdioxid-haltigen Heterogenkatalysatoren des Stands der Technik für Hydrierungen von aliphatisch ungesättigten Gruppen in organischen Verbindungen ist deren erfindungsgemäß erkannte Abnahme der mechanischen Stabilität unter den Reaktionsbedin-

2

gungen ihres Einsatzes, insbesondere in Gegenwart von Reaktionsmedien, die Wasser enthalten. Eine Folge von mechanisch weniger stabilen Heterogenkatalysatoren ist der häufiger notwendige Katalysatorwechsel im Reaktor und damit eine erniedrigte Raum-Zeit-Ausbeute.

- 5 Der vorliegenden Erfindung lag demgemäß die Aufgabe zugrunde, den Nachteilen des Stands der Technik abzuweichen und ein verbessertes Verfahren zur katalytischen Hydrierung einer aliphatisch ungesättigten Gruppe in organischen Verbindungen bereitzustellen, wobei ein Katalysator mit verbesserten mechanischen Eigenschaften unter den Reaktionsbedingungen seines Einsatzes verwendet wird und damit die Wirtschaftlichkeit bisheriger Verfahren, insbesondere
10 solchen, in denen Zirkoniumdioxid-haltige Katalysatoren zum Einsatz kommen, zu verbessern.

- Erfindungsgemäß wurde erkannt, dass ein Grund für die verbesserungswürdige mechanische Stabilität, d.h. die mechanische Erweichung, der bekannten Zirkoniumdioxid-haltigen Katalysatoren unter Reaktionsbedingungen die Tatsache ist, dass das Zirkoniumdioxid, z.B. bei Anwendung der o.g. (Misch)Fäll-Technik, zunächst ganz oder teilweise amorph vorliegt und unter den Bedingungen der mit diesen Katalysatoren katalysierten chemischen Reaktion ganz oder teilweise eine Kristallisation, also Umwandlung der Modifikation, zu tetragonalem, monoklinem oder kubischem Zirkoniumdioxid stattfindet. Bei Hydrierreaktionen werden als Reaktionsbedingungen zumeist eine erhöhte Temperatur (z.B. 40 – 300 °C) und erhöhter Druck (z.B. 5 – 320 bar) angewendet.
20

- Demgemäß wurde gefunden, dass durch die Verwendung von Zirkoniumdioxid, das eine unter den Reaktionsbedingungen der Hydrierreaktion thermodynamisch stabile oder zumindest metastabile Modifikation aufweist, wie monoklines, tetragonales oder kubisches Zirkoniumdioxid, bei
25 der Herstellung eines Zirkoniumdioxid-haltigen Katalysators die mechanische Stabilität der resultierenden Katalysatoren unter den Reaktionsbedingungen, insbesondere in Gegenwart von entsprechenden Reaktionsmedien, die Wasser enthalten, wesentlich erhöht wird.

- Gegenstand der Erfindung ist demnach ein Verfahren zur katalytischen Hydrierung einer aliphatisch ungesättigten Gruppe in einer organischen Verbindung, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man einen Katalysator einsetzt, bei dessen Herstellung eine Fällung von katalytisch aktiven Komponenten auf monoklines, tetragonales oder kubisches Zirkoniumdioxid erfolgte.
30

- Bei den aufgefällten katalytisch aktiven Komponenten handelt es sich insbesondere um Metallsalze, wobei das Metall aus den Gruppen 8 bis 11 (entsprechend den Nebengruppen VIII und IB) des Periodensystems der Elemente, ganz besonders aus der Gruppe Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Pt und Cu, ausgewählt ist.
35

3

Besonders bevorzugt ist das Metall aus der Gruppe Cu, Ni und Co ausgewählt.

Im allgemeinen werden im erfindungsgemäßen Verfahren die Katalysatoren bevorzugt in Form von Katalysatoren eingesetzt, die nur aus katalytisch aktiver Masse und gegebenenfalls einem
5 Verformungshilfsmittel (wie z. B. Graphit oder Stearinsäure), falls der Katalysator als Formkörper eingesetzt wird, bestehen, also keine weiteren katalytisch inaktiven Begleitstoffe enthalten.

Die katalytisch aktive Masse kann nach Mahlung als Pulver oder als Splitt in das Reaktionsgefäß eingebracht oder bevorzugt, nach Mahlung, Vermischung mit Formhilfsmitteln, Formung und
10 Temperung, als Katalysatorformkörper — beispielsweise als Tabletten, Kugeln, Ringe, Extrudate (z. B. Stränge) — in den Reaktor eingebracht werden.

Die Konzentrationsangaben (in Gew.-%) der Komponenten des Katalysators beziehen sich jeweils — falls nicht anders angegeben — auf die katalytisch aktive Masse des hergestellten Katalysators vor der Behandlung mit Wasserstoff.
15

Die katalytisch aktive Masse des Katalysators ist als die Summe der Massen der katalytisch aktiven Bestandteile definiert und enthält, vor der Behandlung mit Wasserstoff, im wesentlichen die katalytisch aktiven Bestandteile monoklines, tetragonales oder kubisches Zirkoniumdioxid
20 (oder Mischungen dieser Modifikationen) und Metallsalze als weitere katalytisch aktive Komponenten.

Die Summe der o.g. katalytisch aktiven Bestandteile, berechnet in oxidischer Form, z.B. als ZrO_2 , CuO , NiO und CoO , in der katalytisch aktiven Masse vor der Behandlung mit Wasserstoff beträgt im allgemeinen 70 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 80 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt
25 90 bis 100 Gew.-%, insbesondere 95 bis 100 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt >98 bis 100 Gew.-%.

Die katalytisch aktive Masse der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Katalysatoren kann weiterhin ein oder mehrere Elemente (Oxidationsstufe 0) oder deren anorganische oder organische Verbindungen, ausgewählt aus den Gruppen IA bis VIA und IB bis VIIB und VIII des Periodensystems, enthalten.
30

Beispiele für solche Elemente bzw. deren Verbindungen sind:
35 Übergangsmetalle, wie Mn bzw. Manganoxide, Re bzw. Rheniumoxide, Cr bzw. Chromoxide, Mo bzw. Molybdänoxide, W bzw. Wolframoxide, Ta bzw. Tantaloxide, Nb bzw. Nioboxide oder Nioboxalat, V bzw. Vanadiumoxide bzw. Vanadylpyrophosphat, Zink bzw. Zinkoxide, Silber bzw. Silberoxide, Lanthanide, wie Ce bzw. CeO_2 oder Pr bzw. Pr_2O_3 , Alkalimetalloxide, wie Na_2O ,

4

Alkalimetallcarbonate, wie Na_2CO_3 und K_2CO_3 , Erdalkalimetalloxide, wie SrO , Erdalkalimetallcarbonate, wie MgCO_3 , CaCO_3 , BaCO_3 , Phosphorsäureanhydride und Boroxid (B_2O_3).

5 Bevorzugte im erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Katalysatoren enthalten in ihrer katalytisch aktiven Masse vor der Behandlung mit Wasserstoff

20 bis 85 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 65 Gew.-%, besonders bevorzugt 22 bis 40 Gew.-%, monoklines, tetragonales oder kubisches Zirkoniumdioxid (ZrO_2) (oder Mischungen dieser Modifikationen),

10 1 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 25 Gew.-%, sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers, berechnet als CuO , und

15 14 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 21 bis 45 Gew.-%, sauerstoffhaltige Verbindungen des Nickels, berechnet als NiO , wobei bevorzugt das Molverhältnis von Nickel zu Kupfer größer 1, insbesondere größer 1,2, ganz besonders 1,8 bis 8,5, ist,

20 Besonders bevorzugte Katalysatoren enthalten zusätzlich in ihrer katalytisch aktiven Masse vor der Behandlung mit Wasserstoff

15 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 21 bis 45 Gew.-%, sauerstoffhaltige Verbindungen des Kobalts, berechnet als CoO .

25 Die sauerstoffhaltigen Verbindungen des Kupfers, Nickels und gegebenenfalls Kobalts, jeweils berechnet als CuO , NiO und CoO , der bevorzugten Katalysatoren sind im allgemeinen insgesamt in Mengen von 15 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 35 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 78 Gew.-%, in der katalytisch aktiven Masse (vor der Behandlung mit Wasserstoff) enthalten, wobei besonders bevorzugt das Molverhältnis von Nickel zu Kupfer größer 1 ist.

30 Die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren lassen sich wie folgt herstellen.

Unter Auffällung wird eine Katalysatorherstellung verstanden, bei der ein schwer lösliches Trägermaterial in einer Flüssigkeit, meist Wasser, suspendiert wird, die Dotierungskomponenten, als leicht lösliche Verbindungen eingesetzt, in einer Flüssigkeit, meist Wasser, gelöst und dann
35 durch Zugabe eines Fällungsmittels auf den suspendierten Träger ausgefällt werden (z.B. beschrieben in EP-A1-394 842, Spalten 2-3; EP-A2-394 841, Seite 2, Zeile 45, bis Seite 3, Zeile 22; und A. B. Stiles, Catalyst Manufacture, Marcel Dekker, Inc., 1983, Seite 15).

5

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird zur Herstellung des Katalysators als Trägermaterial Zirkoniumdioxid in einer thermodynamisch stabilen oder metastabilen Modifikation, d.h. in der monoklinen, tetragonalen oder kubischen Modifikation, eingesetzt.

5 Die grundlegenden Eigenschaften von Zirkoniumdioxid sind in

K. Dyrek, A. Adamski, Z. Sojka, Ceramic Interfaces 2, University Press, Cambridge, 2001, S. 241 – 259,

zusammengefasst, so etwa die existierenden Modifikationen monoklin, tetragonal und kubisch und deren Herstellung.

10

Die Zirkoniumdioxid-Kristallstruktur kann, insbesondere bei der tetragonalen Modifikation, durch Zusätze von einem oder mehreren Metalloxiden der Nebengruppe IIIB oder der Hauptgruppe IIA des Periodensystems, insbesondere Yttriumoxid, Calciumoxid, Lanthanoxid, Magnesiumoxid oder Scandiumoxid, weiter stabilisiert sein.

15

Diese Stabilisierung bewirkt z.B. ganz oder teilweise eine Hemmung der Umwandlung der tetragonalen Modifikation in die thermodynamisch stabilste monokline Modifikation.

20

Zur Herstellung des Katalysators wird das Zirkoniumdioxid in einem Lösungsmittel, z.B. in Wasser, suspendiert. Dann werden die z.B. in Wasser gelösten Metallsalze zugegeben und anschließend durch Zugabe von z.B. Lauge in Form von im verwendeten Lösungsmittel, z.B. Wasser, schwer- oder unlöslichen, basischen Salzen gefällt.

25

Die bei diesen Fällungsreaktionen erhaltenen Niederschläge sind im allgemeinen chemisch uneinheitlich und enthalten in der Regel Mischungen der Oxide, Oxidhydrate, Hydroxide, Carbonate und/oder Hydrogencarbonate der eingesetzten Metalle.

30

Die Fällung kann z.B. bei Temperaturen von 20 – 100 °C, besonders 50 – 90 °C, insbesondere bei 60 – 80 °C, durchgeführt werden.

35

Alternativ kann auch die Metallsalzlösung und die Lauge gleichzeitig in einen Kessel geleitet werden, der die Zirkoniumdioxid-Trägersuspension enthält. Der Träger kann auch in der Metallsalzlösung suspendiert werden und diese dann gleichzeitig mit der Lauge in einen Fällkessel geleitet werden.

Die weitere Katalysatorherstellung wird dann nach bekannten Methoden, also etwa Filtration, Waschung, Trocknung, Calcinierung, Formgebung, Reduktion/Passivierung durchgeführt.

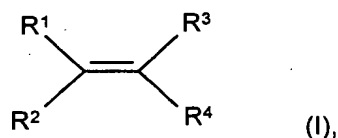
Die auf diese Weise hergestellten Katalysatoren enthalten vor der Reduktion/Passivierung die katalytisch aktiven Metalle in Form eines Gemisches ihrer sauerstoffhaltigen Verbindungen, d.h. insbesondere als Oxide und Mischoxide.

- 5 Die hergestellten Katalysatoren können als solche gelagert werden. Vor ihrem Einsatz als Katalysatoren zur Hydrierung einer aliphatisch ungesättigten Gruppe in einer organischen Verbindung werden sie üblicherweise durch Behandlung mit Wasserstoff vorreduziert. Sie können jedoch auch ohne Vorreduktion eingesetzt werden, wobei sie dann unter den Bedingungen der Hydrierreaktion durch den im Reaktor vorhandenen Wasserstoff reduziert werden. Zur Vorre-
- 10 duktion werden die Katalysatoren im allgemeinen zunächst bei 150 bis 200 °C über einen Zeitraum von 12 bis 20 Stunden einer Stickstoff-Wasserstoff-Atmosphäre ausgesetzt und anschließend noch bis zu ca. 24 Stunden bei 200 bis 400 °C in einer Wasserstoffatmosphäre behandelt. Bei dieser Vorreduktion wird ein Teil der in den Katalysatoren vorliegenden sauerstoffhaltigen Metallverbindungen zu den entsprechenden Metallen reduziert, so dass diese gemeinsam mit
- 15 den verschiedenartigen Sauerstoffverbindungen in der aktiven Form des Katalysators vorliegen.

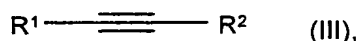
Bei der aliphatisch ungesättigten Gruppe in den im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten organischen Verbindungen handelt es sich insbesondere um aliphatische CC-Doppel- oder CN-Doppelbindungen, aliphatischen CC-Dreifach- oder CN-Dreifachbindungen, oder Aldehyd- oder

20 Ketogruppen.

Z.B. ist die Hydrierung von aliphatisch ungesättigten Verbindungen der Formel I



und der Formel III



30 in denen

R¹, R², R³, R⁴

Wasserstoff (H), Alkyl, wie C₁₋₂₀₀-Alkyl, Cycloalkyl, wie C₃₋₁₂-Cycloalkyl, Hydroxyalkyl, wie C₁₋₂₀-Hydroxyalkyl, Aminoalkyl, wie C₁₋₂₀-Aminoalkyl, Hydroxyalkylaminoalkyl, wie C₂₋₂₀-Hydroxyalkylaminoalkyl, Alkoxyalkyl, wie C₂₋₃₀-Alkoxyalkyl, Dialkylaminoalkyl, wie C₃₋₃₀-Dialkylaminoalkyl, Alkylaminoalkyl, wie

35

7

C₂₋₃₀-Alkylaminoalkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkyl, wie C₇₋₂₀-Alkyl, Heteroarylalkyl, wie C₄₋₂₀-Heteroarylalkyl, Alkylaryl, wie C₇₋₂₀-Alkylaryl, oder Alkylheteroaryl, wie C₄₋₂₀-Alkylheteroaryl,

bedeuten,

5

und im Fall von ungesättigten Verbindungen der Formel I

R¹ und R² auch gemeinsam (CH₂)_l-CH₂-X-(CH₂)_m,

oder R² und R⁴ auch gemeinsam (CH₂)_l-X-(CH₂)_m, mit

10

X

CH₂, CHR⁵, Sauerstoff (O), Schwefel (S) oder NR⁵,

R⁵

Wasserstoff (H), Alkyl, wie C₁₋₄-Alkyl, Alkylphenyl, wie C₇₋₄₀-Alkylphenyl,

15

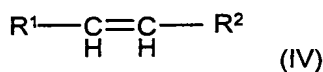
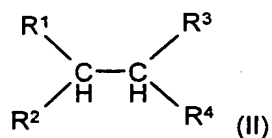
l, m

eine ganze Zahl von 1 bis 4,

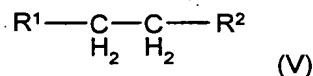
bedeuten können, wirtschaftlich von besonderem Interesse.

Das erfindungsgemäße Hydrierverfahren findet daher zur Herstellung der Verbindungen II (aus I) und IV und V (aus III), wobei R¹, R², R³ und R⁴ die oben genannten Bedeutungen haben, Anwendung.

20



25



Z.B. ist das erfindungsgemäße Verfahren auch für die Hydrierung von Nitrilen der Formel VI

30



in der

R¹

Alkyl, wie C₁₋₂₀₀-Alkyl, Cycloalkyl, wie C₃₋₁₂-Cycloalkyl, Hydroxyalkyl, wie C₁₋₂₀-Hydroxyalkyl, Aminoalkyl, wie C₁₋₂₀-

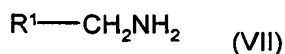
8

5

Aminoalkyl, Hydroxyalkylaminoalkyl, wie C₂₋₂₀-Hydroxyalkylaminoalkyl, Alkoxyalkyl, wie C₂₋₃₀-Alkoxyalkyl, Dialkylaminoalkyl, wie C₃₋₃₀-Dialkylaminoalkyl, Alkylaminoalkyl, wie C₂₋₃₀-Alkylaminoalkyl, Aryl, Heteroaryl, Aralkyl, wie C₇₋₂₀-Aralkyl, Heteroarylalkyl, wie C₄₋₂₀-Heteroarylalkyl, Alkylaryl, wie C₇₋₂₀-Alkylaryl, oder Alkylheteroaryl, wie C₄₋₂₀-Alkylheteroaryl,

bedeutet, zu den entsprechenden primären Aminen VII

10



wirtschaftlich von besonderem Interesse.

15

Weiterhin ist das erfindungsgemäße Verfahren auch zur Hydrierung von Aldehyden oder Aldaminen der Formel VIIIa bzw. VIIIb



in der

20

R¹

25

Wasserstoff (H), Alkyl, wie C₁₋₂₀₀-Alkyl, Cycloalkyl, wie C₃₋₁₂-Cycloalkyl, Hydroxyalkyl, wie C₁₋₂₀-Hydroxyalkyl, Aminoalkyl, wie C₁₋₂₀-Aminoalkyl, Hydroxyalkylaminoalkyl, wie C₂₋₂₀-Hydroxyalkylaminoalkyl, Alkoxyalkyl, wie C₂₋₃₀-Alkoxyalkyl, Dialkylaminoalkyl, wie C₃₋₃₀-Dialkylaminoalkyl, Alkylaminoalkyl, wie C₂₋₃₀-Alkylaminoalkyl, Aryl, Heteroaryl, Aralkyl, wie C₇₋₂₀-Aralkyl, Heteroarylalkyl, wie C₄₋₂₀-Heteroarylalkyl, Alkylaryl, wie C₇₋₂₀-Alkylaryl, oder Alkylheteroaryl, wie C₄₋₂₀-Alkylheteroaryl,

bedeutet, zu den entsprechenden primären Alkoholen IXa bzw. primären Aminen IXb

30

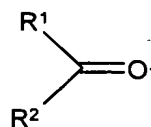


wirtschaftlich von besonderem Interesse.

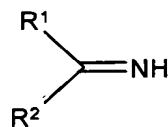
35

Zusätzlich ist das erfindungsgemäße Verfahren auch zur Hydrierung von Ketonen oder Ketaminen der Formel Xa bzw. Xb

9



(Xa),



(Xb)

in der

 R^1, R^2

5

Alkyl, wie C_{1-200} -Alkyl, Cycloalkyl, wie C_{3-12} -Cycloalkyl, Hydroxyalkyl, wie C_{1-20} -Hydroxyalkyl, Aminoalkyl, wie C_{1-20} -Aminoalkyl, Hydroxyalkylaminoalkyl, wie C_{2-20} -Hydroxyalkyl-aminoalkyl, Alkoxyalkyl, wie C_{2-30} -Alkoxyalkyl, Dialkylaminoalkyl, wie C_{3-30} -Dialkylaminoalkyl, Alkylaminoalkyl, wie C_{2-30} -Alkylaminoalkyl, Aryl, Heteroaryl, Aralkyl, wie C_{7-20} -Aralkyl, Heteroarylalkyl, wie C_{4-20} -Heteroarylalkyl, Alkylaryl, wie C_{7-20} -Alkylaryl, Alkylheteroaryl, wie C_{4-20} -Alkylheteroaryl, oder

10

 R^1 und R^2 gemeinsam $(\text{CH}_2)_l\text{-CH}_2\text{-X-(CH}_2)_m$

15

X

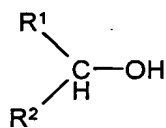
 CH_2 , CHR^5 , Sauerstoff (O), Schwefel (S) oder NR^5 , R^5 Wasserstoff (H), Alkyl, wie C_{1-4} -Alkyl, Alkylphenyl, wie C_{7-40} -Alkylphenyl, und

20

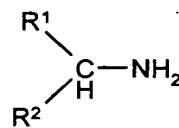
l, m

eine ganze Zahl von 1 bis 4

bedeuten, zu den entsprechenden sekundären Alkoholen XIa bzw. primären Aminen XIb



(XIa)



(XIb)

25

wirtschaftlich von besonderem Interesse.

Die Substituenten R^1 bis R^5 , die Variable X und die Indizes l, m in den Verbindungen I, II, III, IV, V, VI, VII, VIIa, VIIb, IXa, IXb, Xa, Xb, XIa und XIb haben unabhängig voneinander folgende

30

Bedeutungen:

 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$:

- Alkyl, wie C_{1-200} -Alkyl, bevorzugt C_{1-20} -Alkyl, besonders bevorzugt C_{1-14} -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl,

10

- sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, Cyclopentylmethyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, Cyclohexylmethyl, n-Octyl, iso-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Decyl, 2-n-Propyl-n-heptyl, n-Tridecyl, 2-n-Butyl-n-nonyl und 3-n-Butyl-n-nonyl, insbesondere C₁₋₄-Alkyl, sowie bevorzugt C₄₀₋₂₀₀-Alkyl, wie Polybutyl, Polyisobutyl, Polypropyl, Polyisopropyl und Polyethyl, besonders bevorzugt Polybutyl und Polyisobutyl,
- 5
- Cycloalkyl, wie C₃₋₁₂-Cycloalkyl, bevorzugt C₃₋₈-Cycloalkyl, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl, besonders bevorzugt Cyclopentyl und Cyclohexyl,
- 10
- Hydroxyalkyl, wie C₁₋₂₀-Hydroxyalkyl, bevorzugt C₁₋₈-Hydroxyalkyl, besonders bevorzugt C₁₋₄-Hydroxyalkyl, wie Hydroxymethyl, 1-Hydroxyethyl, 2-Hydroxyethyl, 1-Hydroxy-n-propyl, 2-Hydroxy-n-propyl, 3-Hydroxy-n-propyl und 1-Hydroxymethyl-ethyl,
- 15
- Aminoalkyl, wie C₁₋₂₀-Aminoalkyl, bevorzugt C₁₋₈-Aminoalkyl, wie Aminomethyl, 2-Aminoethyl, 2-Amino-1,1-dimethylethyl, 2-Amino-n-propyl, 3-Amino-n-propyl, 4-Amino-n-butyl, 5-Amino-n-pentyl, N-(2-Aminoethyl)-2-aminoethyl und N-(2-Aminoethyl)aminomethyl,
- 20
- Hydroxyalkylaminoalkyl, wie C₂₋₂₀-Hydroxyalkylaminoalkyl, bevorzugt C₃₋₈-Hydroxyalkylaminoalkyl, wie (2-Hydroxyethylamino)methyl, 2-(2-Hydroxyethylamino)ethyl und 3-(2-Hydroxyethylamino)propyl,
- 25
- Alkoxyalkyl, wie C₂₋₃₀-Alkoxyalkyl, bevorzugt C₂₋₂₀-Alkoxyalkyl, besonders bevorzugt C₂₋₈-Alkoxyalkyl, wie Methoxymethyl, Ethoxymethyl, n-Propoxymethyl, iso-Propoxymethyl, n-Butoxymethyl, iso-Butoxymethyl, sec.-Butoxymethyl, tert.-Butoxymethyl, 1-Methoxy-ethyl und 2-Methoxyethyl, besonders bevorzugt C₂₋₄-Alkoxyalkyl,
- 30
- Dialkylaminoalkyl, wie C₃₋₃₀-Dialkylaminoalkyl, bevorzugt C₃₋₂₀-Dialkylaminoalkyl, besonders bevorzugt C₃₋₁₀-N,N-Dialkylaminoalkyl, wie N,N-Dimethylaminomethyl, (N,N-Dibutylamino)methyl, 2-(N,N-Dimethylamino)ethyl, 2-(N,N-Diethylamino)ethyl, 2-(N,N-Dibutylamino)ethyl, 2-(N,N-Di-n-propylamino)ethyl und 2-(N,N-Di-iso-propylamino)ethyl, 3-(N,N-Dimethylamino)propyl, (R⁵)₂N-(CH₂)_n,
- 35
- Alkylaminoalkyl, wie C₂₋₃₀-Alkylaminoalkyl, bevorzugt C₂₋₂₀-Alkylaminoalkyl, besonders bevorzugt C₂₋₈-Alkylaminoalkyl, wie Methylaminomethyl, 2-Methylaminoethyl, Ethylaminomethyl, 2-Ethylaminoethyl und 2-(iso-Propylamino)ethyl, (R⁵)HN-(CH₂)_n,

11

- Aryl, wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl und 9-Anthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl,
- 5 - Heteroaryl, wie 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl, 4-Pyridinyl, Pyrazinyl, Pyrrol-3-yl, Imidazol-2-yl, 2-Furanyl und 3-Furanyl,
- Aralkyl, wie C₇₋₂₀-Aralkyl, bevorzugt C₇₋₁₂-Phenylalkyl, wie Benzyl, p-Methoxybenzyl, 3,4-Dimethoxybenzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenylpropyl, 3-Phenyl-propyl, 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders
10 bevorzugt Benzyl, 1-Phenethyl und 2-Phenethyl,
- Heteroarylalkyl, wie C₄₋₂₀-Heteroarylalkyl, wie Pyrid-2-yl-methyl, Furan-2-yl-methyl, Pyrrol-3-yl-methyl und Imidazol-2-yl-methyl,
- 15 - Alkylaryl, wie C₇₋₂₀-Alkylaryl, bevorzugt C₇₋₁₂-Alkylphenyl, wie 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2,5-Dimethylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 3,4-Dimethylphenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 2,3,4-Trimethylphenyl, 2,3,5-Trimethylphenyl, 2,3,6-Trimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2-Ethylphenyl, 3-Ethylphenyl, 4-Ethylphenyl, 2-n-Propylphenyl, 3-n-Propylphenyl und 4-n-Propylphenyl,
20
- Alkylheteroaryl, wie C₄₋₂₀-Alkylheteroaryl, wie 2-Methyl-3-pyridinyl, 4,5-Dimethyl-imidazol-2-yl, 3-Methyl-2-furanyl und 5-Methyl-2-pyrazinyl,
- 25 - im Fall von ungesättigten Verbindungen der Formel I, Xa und Xb R¹ und R² auch gemeinsam eine -(CH₂)_l-CH₂-X-(CH₂)_m- Gruppe, wie -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₇-, -(CH₂)-O-(CH₂)₂-, -(CH₂)-NR⁵-(CH₂)₂-, -(CH₂)-CHR⁵-(CH₂)₂-, -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-, -(CH₂)₂-NR⁵-(CH₂)₂-, -(CH₂)₂-CHR⁵-(CH₂)₂-, -CH₂-O-(CH₂)₃-, -CH₂-NR⁵-(CH₂)₃-,
oder im Fall von ungesättigten Verbindungen der Formel I R² und R⁴ auch gemeinsam eine -(CH₂)_l-X-(CH₂)_m- Gruppe, wie -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₇-, -(CH₂)-
30 O-(CH₂)₂-, -(CH₂)-NR⁵-(CH₂)₂-, -(CH₂)-CHR⁵-(CH₂)₂-, -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-, -(CH₂)₂-NR⁵-(CH₂)₂-, -(CH₂)₂-CHR⁵-(CH₂)₂-, -CH₂-O-(CH₂)₃-, -CH₂-NR⁵-(CH₂)₃-,
R⁵:
- Wasserstoff (H),
35
- Alkyl, besonders C₁₋₄-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl, bevorzugt Methyl und Ethyl, besonders bevorzugt Methyl,

12

- Alkylphenyl, besonders C₇₋₄₀-Alkylphenyl, wie 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2,5-Dimethylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 3,4-Dimethylphenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 2-, 3-, 4-Nonylphenyl, 2-, 3-, 4-Decylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4-, 3,5-Dinonylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4- und 3,5-Didecylphenyl,

5

X:

- CH₂, CHR⁵, Sauerstoff (O), Schwefel (S) oder NR⁵, bevorzugt CH₂ und O,

I:

- 10 - eine ganze Zahl von 1 bis 4 (1, 2, 3 oder 4), bevorzugt 1 und 2,

m:

- eine ganze Zahl von 1 bis 4 (1, 2, 3 oder 4), bevorzugt 1 und 2,

15

Als im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbare organische Verbindungen mit aliphatisch ungesättigten Gruppen eignen sich praktisch alle Verbindungen mit einer oder auch mehreren aliphatisch (das heißt nicht-aromatisch) ungesättigten CC- oder CN- oder CO-Bindung/en, also aliphatische CC-Doppel- oder CC-Dreifachbindungen (wie olefinische bzw. acetylenische CC-Bindungen), aliphatische CN-Doppel- oder CN-Dreifachbindungen (wie Imin-Gruppen bzw. Nitril-Gruppen) und aliphatische CO-Doppelbindungen (wie Aldehydgruppen oder Ketogruppen). Die ungesättigten organischen Verbindungen können geradkettig, verzweigt oder zyklisch sein. Hinsichtlich der Kohlenstoffzahl der hydrierbaren Verbindungen gibt es praktisch keine Beschränkungen. Die ungesättigten organischen Verbindungen können ferner Substituenten tragen oder funktionelle Gruppen enthalten, welche sich unter den Bedingungen der Hydrierung inert verhalten, beispielsweise Hydroxy, Alkoxy-, Alkylamino- oder Dialkylaminogruppen, oder gegebenenfalls auch unter den Bedingungen mithydriert werden.

25

Sollen Verbindungen mit CC- oder CN-Dreifachbindung, wie Alkine bzw. Nitrile, oder Verbindungen mit zwei- oder mehr aliphatisch ungesättigten Gruppen, wie z.B. Diene, Allene, Polyene, Polyine, Alkinene, Enale, Enone, Enimine, hydriert werden, so hat man es von Fall zu Fall über die Steuerung der Reaktionsbedingungen in der Hand, entsprechende mono-, di- oder mehrfach hydrierte Produkte zu erhalten.

30

Bevorzugt werden beispielsweise die folgenden organischen Verbindungen mit aliphatisch ungesättigten Gruppen hydriert:

35

Alkene und Alkine, wie Ethylen (zu Ethan), Acetylen (zu Ethylen und/oder Ethan), Propen (zu Propan), Propin (zu Propen und/oder Propan), Propadien (zu Propen und/oder Propan), 1-Buten (zu n-Butan), 2-Buten (zu n-Butan), 1-Butin (zu 1-Buten und/oder n-Butan), 2-Butin (zu 2-Buten

- und/oder n-Butan), Vinylacetylen (zu 1,3-Butadien), 1,3-Butadien (zu 1-Buten und/oder n-Butan), 1,2-Butadien (zu 1-Buten und/oder n-Butan), Cyclopenten (zu Cyclopentan), 1,3-Cyclopentadien (zu Cyclopenten und/oder Cyclopentan), 1,4-Pentadien (zu 1-Penten und/oder n-Pentan), Cyclohexen (zu Cyclohexan), 1-Vinyl-3-cyclohexen (zu 1-Vinyl-cyclohexan und/oder Ethylcyclohexan),
- 5 Polyisobuten,
Phenylalkene und -alkine, wie Styrol (zu Ethylbenzol), Phenylacetylen (zu Styrol und/oder Ethylbenzol),
Alkenole und Alkinole, wie 2-Buten-1,4-diol (zu Butan-1,4-diol), 2-Butin-1,4-diol (zu cis-2-Buten-1,4-diol und/oder Butan-1,4-diol),
- 10 Alkenale, wie 2-Ethylhexen-2-al (zu 2-Ethylhexanol),
Aldehyde, wie Hydroxypivalinaldehyd (zu Neopentylglykol), 3-Methylpent-1-en-3-al (zu 3-Methylpentanol-3),
Imine, wie Isophoronitrilimin (IPNI) (zu Isophorondiamin (IPDA)),
Nitrile, wie 3-Dimethylaminopropionitril (zu 3-(Dimethylamino)propylamin),
- 15 3-Diethylaminopropionitril (zu 3-Diethylaminopropylamin), 3-Aminopropionitril (zu 1,3-Diaminopropan), Bis(2-Cyanoethyl)amin (zu Dipropylentriamin), N-(2-Cyanoethyl)ethylendiamin (zu N-(3-Aminopropyl)ethylendiamin), N,N'-Di(2-cyanoethyl)ethylendiamin (zu N,N'-Di(3-aminopropyl)ethylendiamin), Adipodinitril (zu Hexamethylendiamin), Isophoronitril (IPN) (zu Isophorondiamin), 3-Hydroxypropionitril (zu 3-Amino-1-propanol), N-(2-Cyanoethyl)morpholin (zu
- 20 N-(3-Aminopropyl)morpholin), N-(2-Cyanoethyl)caprolactam (zu 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undecen-7), Isophthalodinitril (zu Metaxylylendiamin), Gemisch aus Adipodinitril und Dimethylamin im Molverhältnis 1 : größer/gleich 2 (zu N,N,N',N'-Tetramethylhexamethylendiamin), Gemisch aus 3-N-Methylaminopropionitril und Monomethylamin im Molverhältnis 1 : größer/gleich 1 (zu N,N'-Dimethylpropylendiamin), Gemisch aus 3-(Dimethylamino)propionitril und 3-
- 25 (Dimethylamino)propylamin (DMAPA) im Molverhältnis 1 : größer/gleich 1 (zu Bis-[(3-Dimethylamino)propyl]amin (Bis-DMAPA)).

- Wie aus den drei letzten Beispielen ersichtlich kann das erfindungsgemäße Verfahren auch zur Herstellung eines sekundären Amins durch Umsetzung von einem Nitril mit einem primären
- 30 Amin in Gegenwart von Wasserstoff, und zur Herstellung eines tertiären Amins durch Umsetzung von einem Nitril mit einem sekundären Amin in Gegenwart von Wasserstoff, angewendet werden. Bevorzugte Nitrile sind Dinitrile und solche der Formel VI. Bevorzugte eingesetzte Amine sind Monomethylamin, Monoethylamin, Dimethylamin und Diethylamin. Solche Aminsynthesen sind z.B. aus EP-A1-691 157 (BASF AG) bekannt, wobei dem Fachmann weitere Verfahrensdetails aus dieser EP-Schrift geläufig sind.
- 35

Das erfindungsgemäße Hydrierverfahren wird im Allgemeinen ähnlich oder genauso wie die bekannten, denselben Zwecken dienenden, heterogen katalysierten Hydrierverfahren kontinuier-

lich oder diskontinuierlich durchgeführt. Der Katalysator ist bevorzugt als Festbett im Reaktor angeordnet (z.B. Rieselfahrweise oder Sumpffahrweise). Die Ausführungsform als Wirbelbettreaktion mit in auf- und abwirbelnder Bewegung befindlichem Katalysatormaterial ist jedoch ebenfalls möglich.

5

Das erfindungsgemäße Hydrierverfahren kann als heterogen katalysiertes Gasphasenverfahren, bei dem sich sowohl das Edukt (also die ungesättigte organische Verbindung) wie auch der Hydrierwasserstoff in der Gasphase befinden, oder als heterogen katalysiertes Gas-/Flüssigphasenverfahren, bei dem das Edukt zumindest teilweise in flüssiger Phase und Wasserstoff in der Gasphase und/oder in gelöster Form in der Flüssigphase vorliegt, durchgeführt werden. Die einzustellenden Parameter wie Katalysatorbelastung, Temperatur und Druck werden analog zu denen bekannter Verfahren gewählt. Die Temperatur liegt üblicherweise im Bereich von 20 °C bis 300 °C, insbesondere 40 °C bis 180 °C, und der Absolutdruck im Bereich von 1 bis 320 bar, insbesondere 30 bis 250 bar, (Gas-/Flüssigphasenverfahren), bzw. im Bereich von 1 bis 100 bar, insbesondere 5 bis 80 bar, (Gasphasenverfahren).

10

15

Im Gas/Flüssigphasenverfahren kann gegebenenfalls eine Verdünnung der Edukte mit einem geeigneten Lösungsmittel, wie Tetrahydrofuran, Dioxan, N-Methylpyrrolidon oder Ethylenglykoldimethylether, erfolgen.

20

Die Menge des eingesetzten Wasserstoffs, bezogen auf die Menge des zu hydrierenden Edukts, ist u.a. abhängig von dem Gehalt des Edukts an zu hydrierenden CC-, CN- und CO-Doppel- und CC- und CN-Dreifachbindungen. Im Allgemeinen wird der Wasserstoff in einer Menge im Bereich vom 0,8 bis zum 5-fachen der stöchiometrisch zum vollständigen Wasserstoffumsatz beim Reaktordurchgang erforderlichen Menge zugegeben, vorzugsweise im Bereich vom 0,95 bis 2-fachen dieser Menge. Die Hydrierung von Dreifachbindungen läuft im Normalfall schneller ab als die konjugierter Doppelbindungen, und diese wiederum schneller als die unkonjugierter Doppelbindungen. Dies erlaubt eine entsprechende Steuerung des Verfahrens anhand der zugegebenen Wasserstoffmenge. Es kann auch ein höherer Wasserstoffüberschuss, beispielsweise ein zehnfacher Wasserstoffüberschuss, verwendet werden. Der Wasserstoff kann Inerte enthalten, beispielsweise Edelgase wie Helium, Neon oder Argon, andere inerte Gase wie Stickstoff, Kohlendioxid und/oder niedere Alkane, etwa Methan, Ethan, Propan und/oder Butan. Solche Inertgase im Wasserstoff liegen vorzugsweise in einer Konzentration von weniger als 30 Vol.-% vor. Bevorzugt ist der Wasserstoff frei von Kohlenmonoxid.

25

30

35

Das Verfahren kann kontinuierlich in einem oder in mehreren parallelen oder hintereinandergeschalteten Reaktoren, jeweils im einfachen Durchgang oder in Kreislauffahrweise durchgeführt werden. Bei Durchführung des Verfahrens in der Gas-/Flüssigphase wird der Eduktstrom nach

15

Durchtritt durch einen Reaktor üblicherweise in einem Abscheider von Gasen befreit und ein Teil der erhaltenen Flüssigkeit in den Reaktor zurückgeführt. Das Verhältnis zwischen zurückgeführtem und erstmals in den Reaktor eingespeistem Eduktstrom, das sogenannte Rücklaufverhältnis, wird so eingestellt, dass unter den sonstigen Reaktionsbedingungen, wie Druck, Temperatur, Durchsatz und Wasserstoffmenge, der gewünschte Umsatz erreicht wird.

Ist der Katalysator als Festbett angeordnet, kann es für die Selektivität der Reaktion vorteilhaft sein, die Katalysatorformkörper im Reaktor mit inerten Füllkörpern zu vermischen, sie sozusagen zu "verdünnen". Der Anteil der Füllkörper in solchen Katalysatorzubereitungen kann 20 bis 80, besonders 30 bis 60 und insbesondere 40 bis 50 Volumenteile betragen.

Aus dem Reaktionsaustrag werden, nachdem dieser zweckmäßigerweise entspannt worden ist, die erhaltenen Hydrierungsprodukte durch z.B. Destillation bzw. Rektifikation, Flüssigextraktion oder Kristallisation gereinigt. Überschüssiger Wasserstoff wird vorteilhaft wieder in die Reaktionszone zurückgeführt. Das gleiche gilt für eventuell nicht vollständig umgesetztes Edukt.

Die unter Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten Produkte der katalytischen Hydrierung sind z.B. wichtige Zwischenprodukte der chemischen Industrie, wie z.B. das so aus 2-Buten-1,4-diol und 2-Butin-1,4-diol hergestellte 1,4-Butandiol.

20

Beispiele

Herstellung von Katalysatoren

25 Katalysator A (erfindungsgemäß):

Katalysator A wurde durch Auffällung der Komponenten Cu, Co, Ni auf monoklines Zirkoniumdioxid, das im Fällkessel vorgelegt wurde, wie folgt hergestellt:

30 In einem Rührkessel aus Glas wurde eine Suspension aus 155 g monoklinem Zirkoniumdioxid-Pulver ($BET = 105 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) in 2 l Wasser vorgelegt und unter Rühren auf 70 °C erhitzt. Innerhalb von 30 Min. wurde dann eine Lösung aus 190,1 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 2,5 \text{ H}_2\text{O}$, 561,9 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$ und 543,7 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$ in 2,8 l Wasser zugetropft. Durch gleichzeitiges Zutropfen einer 20 %-igen Sodalösung (700 g Na_2CO_3 in 2,8 l Wasser) wurde der pH bei konstant 6,0 gehalten.

35 Nach der Zugabe der Lösungen wurde für 1 h bei 70 °C nachgerührt und schließlich durch Zugabe von Sodalösung der pH-Wert auf 7,4 erhöht. Die Suspension wurde auf eine Nutsche gepumpt und mit 100 l Wasser gewaschen. Der Filterkuchen wurde für 16 h bei 200 °C im Tro-

ckenschrank getrocknet, anschließend auf Korngrößen $< 1,6$ mm zerkleinert und für 2 h bei 400 °C in einem Drehrohrofen im Luftstrom (150 l/h) calciniert.

Das so erhaltene Katalysatorpulver hatte die Zusammensetzung:

- 5 28 Gew.-% Ni, berechnet als NiO,
28 Gew.-% Co, berechnet als CoO,
11 Gew.-% Cu, berechnet als CuO, und
33 Gew.-% Zr, berechnet als ZrO₂.
- 10 Das Pulver wurde mit 3 Gew.-% Graphit versetzt, kompaktiert, wieder auf $< 1,6$ mm zerkleinert, und schließlich zu 4,75 x 3 mm-Tabletten gepresst. Die Tabletten wurden für 2 h bei 400 °C im Muffelofen an Luft nachcalciniert. In einer Reduktionskolonne wurden die Tabletten dann in einem Wasserstoff/Stickstoffstrom reduziert, zunächst 6 h bei 150 °C, dann 6 h bei 280 °C. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurden die Tabletten dann in einem verdünnten Luftstrom pas-
- 15 siviert.

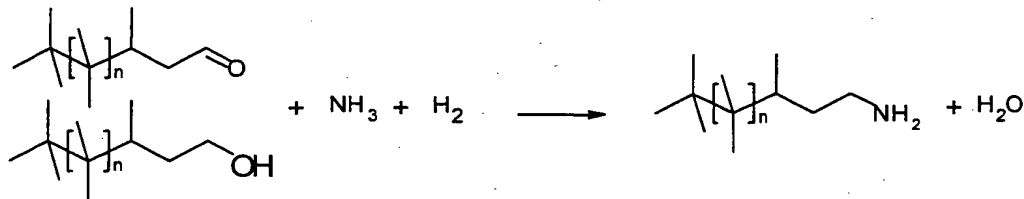
Katalysator B (Vergleichskatalysator):

- Der Vergleichskatalysator wurde wie der erfindungsgemäße Katalysator A hergestellt, mit dem
- 20 Unterschied, dass kein monoklines Zirkoniumdioxid vorgelegt wurde. Anstelle dessen wurden zu der Cu-, Co- und Ni-Nitrathaltigen Metallsalzlösung 775 g einer Zirkoniumacetatlösung, enthaltend 20 Gew.-% ber. ZrO₂, (bezogen auf das Gewicht der Zirkoniumacetatlösung) zugegeben (Mischfällung). Die weitere Herstellung erfolgte analog Katalysator A. Das analog erhaltene Katalysatorpulver hatte die gleiche Zusammensetzung wie beim Katalysator A beschrieben.

25

Beispiel 1:

- Zur Testung der mechanischen Stabilität der Katalysatoren A und B unter hydrierenden Reaktionsbedingungen wurden unter Reaktionsbedingungen der hydrierenden Aminierung von hydro-
- 30 formylierten Polyisobuten (PIB-Oxo; Molmasse: 1000) zum primären Amin PIBA nach dem Reaktionsschema



17

die Katalysatoren in einem Autoklaven einem sog. Kochtest (Autoklaventest) unterzogen, bei dem die Reaktionsbedingungen wie folgt nachgestellt wurden:

20 g Katalysator wurden in einen Drahtkorb in einem Rührautoklaven gegeben. Dazu wurden
5 150 ml einer PIBA/Mihagol (50/50) Lösung gegeben, so dass die Katalysatortabletten gut mit Flüssigkeit überdeckt waren. Der Autoklav wurde verschlossen, mit Stickstoff gespült, der Rührer mit 700 U/min betrieben, 50 bar H_2 aufgepresst und auf 200 °C aufgeheizt. Der Druck wurde dann durch Zupressen von H_2 auf 200 bar eingestellt. Unter diesen Bedingungen wurde der Katalysator für unterschiedliche Zeiträume behandelt. Anschließend wurde abgekühlt, vorsichtig
10 entspannt und die mechanische Stabilität des Katalysators durch Messung der Seitendruckfestigkeit (SDF) bestimmt.

Hierzu wurde die Katalysatortablette zwischen zwei parallelen Platten auf der Mantelseite mit zunehmender Kraft belastet, bis Bruch eintrat. Die beim Bruch registrierte Kraft ist die Seiten-
15 druckfestigkeit. Die Bestimmung erfolgte auf einem Prüfgerät der Firma Zwick, Ulm, mit festsitzendem Drehteller und frei beweglichem, vertikalem Stempel, der den Formkörper gegen den festsitzenden Drehteller drückte. Der frei bewegliche Stempel war mit einer Druckmessdose zur Aufnahme der Kraft verbunden. Das Gerät wurde durch einen Computer gesteuert, welcher die Messwerte registrierte und auswertete. Aus einer gut durchmischten Katalysatorprobe wurden
20 25 einwandfreie (d.h. rissefrei und ohne abgestoßenen Kanten) Tabletten entnommen, deren Seitendruckfestigkeit ermittelt und anschließend gemittelt.

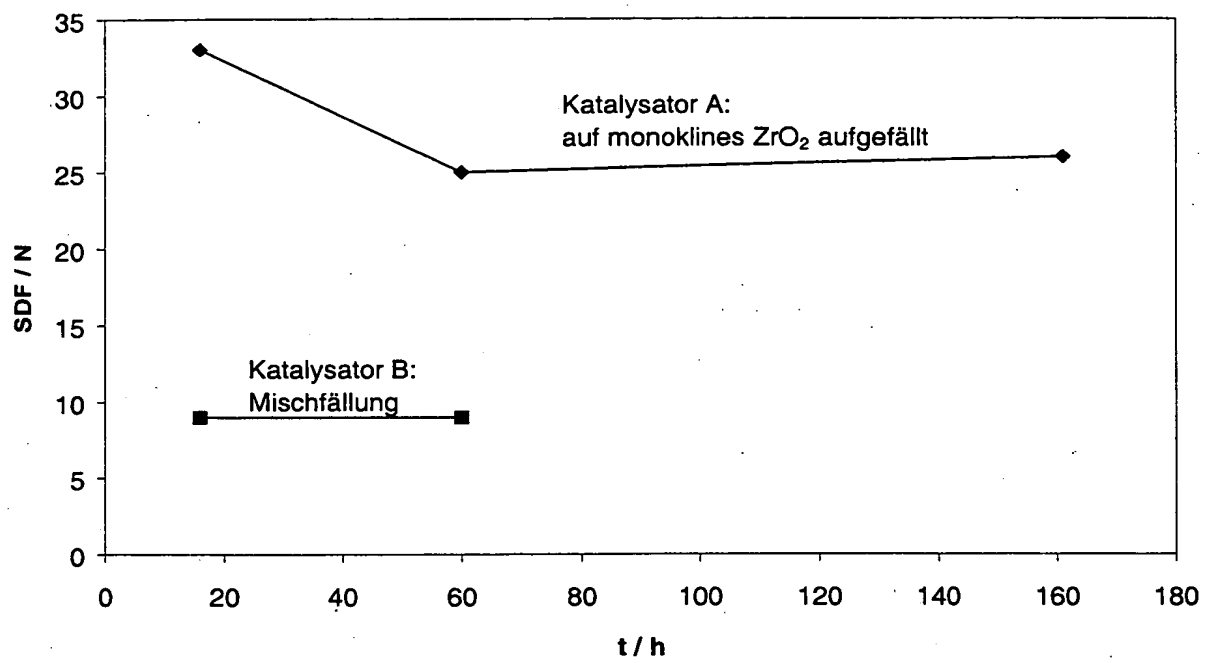
In der beiliegenden Abbildung 1 sind die Seitendruckfestigkeiten (Einheit: Newton, N) der beiden Katalysatoren A und B über die Dauer des Autoklaventests (in Stunden) aufgetragen:

25

Bei dem durch Mischfällung hergestellten Kontakt B zeigte das Röntgendiffraktogramm nach erfolgtem Kochtest, dass sich die zunächst röntgenamorphe ZrO_2 -Phase in tetragonales und monoklines ZrO_2 umgewandelt hatte. Bei Katalysator A wurde keine Umkristallisation (= Änderung der Modifikation) festgestellt.

30

Abbildung 1



Verfahren zur katalytischen Hydrierung einer aliphatisch ungesättigten Gruppe in einer organischen Verbindung

Zusammenfassung

5

Verfahren zur katalytischen Hydrierung einer aliphatisch ungesättigten Gruppe in einer organischen Verbindung, wobei man einen Katalysator einsetzt, bei dessen Herstellung eine Fällung von katalytisch aktiven Komponenten auf monoklines, tetragonales oder kubisches Zirkoniumdioxid erfolgte.

10